

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02978916

MANUFACTURE OF SUPERCONDUCTIVE WIRE ROD HAVING HIGH CRITICAL CURRENT DENSITY

PUB. NO.: 01-276516 [JP 1276516 A]
PUBLISHED: November 07, 1989 (19891107)
INVENTOR(s): HAGINO SADA AKI
KONDO HIDEYUKI
SUZUKI GENICHI
APPLICANT(s): MITSUBISHI METAL CORP [000626] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 63-106622 [JP 88106622]
FILED: April 28, 1988 (19880428)
INTL CLASS: [4] H01B-013/00; B21C-001/00; B28B-001/00; C01G-003/00; C04B-035/00; H01B-012/04
JAPIO CLASS: 41.5 (MATERIALS -- Electric Wires & Cables); 12.5 (METALS -- Working); 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 13.3 (INORGANIC CHEMISTRY -- Ceramics Industry)
JAPIO KEYWORD: R006 (SUPERCONDUCTIVITY)
JOURNAL: Section: E, Section No. 880, Vol. 14, No. 45, Pg. 62, January 26, 1990 (19900126)

ABSTRACT

PURPOSE: To make it possible to obtain high critical current density with stable superconductive characteristic by making Ag powder lie between superconductive ceramic powder and Ag tube.

CONSTITUTION: A cylindrical green compact 3 is charged as set up in the center of an Ag tube 1 and then, the opening between the Ag tube 1 and the cylindrical green compact 3 is filled with Ag powder to make an Ag composite tube 4. After sealing both ends of the tube 4 by press working, the Ag composite tube 4 is worked by wire drawing to make it into an Ag composite wire and then, the Ag composite wire is heat-treated in oxygen atmosphere. A superconductive wire rod with a high critical current density and a stable superconductive characteristic can be obtained thereby.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-276516

⑬ Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成1年(1989)11月7日
H 01 B 13/00	HCU	Z-7364-5G	
B 21 C 1/00		C-6778-4E	
B 28 B 1/00	ZAA	H-6865-4G	
C 01 G 3/00	ZAA	7202-4G	
C 04 B 35/00	ZAA	7412-4G	
// H 01 B 12/04	ZAA	6969-5G	審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 高臨界電流密度を有する超電導線材の製造法

⑯ 特 願 昭63-106622

⑰ 出 願 昭63(1988)4月28日

⑱ 発 明 者 萩 野 貞 明 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内
 ⑲ 発 明 者 近 藤 英 之 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内
 ⑳ 発 明 者 鈴 木 元 一 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内
 ㉑ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号
 ㉒ 代 理 人 弁理士 富田 和夫 外1名

明 細 書

を特徴とする高臨界電流密度を有する超電導線材の製造法。

1. 発明の名称

高臨界電流密度を有する超電導線材の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) Ag チューブ、Ag 粉末、およびYを含む希土類元素とアルカリ土類金属と銅と酸素からなるペロブスカイト構造を有する化合物(以下、超電導セラミックスという)粉末を用意し、

予め上記超電導セラミックス粉末を成形して有形体とし、

上記有形体を上記Ag チューブの中央に装入するとともに、上記有形体とAg チューブの間を上記Ag 粉末を充填してAg 複合チューブを作成し、

上記Ag 複合チューブを伸線加工してAg 複合ワイヤとし、

ついで、上記Ag 複合ワイヤを熱処理すること

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、安定した高臨界電流密度を有する超電導線材の製造法に関するものである。

(従来の技術)

一般に、Yを含む希土類元素(以下、この元素をRで示す)、アルカリ土類金属、Cu および酸素からなるペロブスカイト構造を有する化合物(以下、この化合物を超電導セラミックスという)は、液体窒素で冷却可能な77Kにおいて超電導現象を示すことが知られている。

上記超電導セラミックスの粉末を用いて超電導セラミックス線材を製造する方法としては、原料粉末として、いずれも平均粒径: 10 μ m以下のR₂O₃粉末、アルカリ土類金属の炭酸塩粉末、およびCuO粉末を用意し、これら原料粉末を所定の配合組成に配合し、混合し、大気中または酸



酸素雰囲気中で、温度：850～950℃にて焼成し、ペロブスカイト構造を有する超電導セラミックスを製造し、これを平均粒径：10 μ m以下に粉砕して超電導セラミックス粉末とし、この超電導セラミックス粉末をAgチューブに充填し、このチューブの両端を封じたのち、スエージング加工、溝ロール加工、またはダイス加工等の伸線加工を施して、直径：5 μ m以下のAg複合ワイヤとし、最終的に上記伸線加工されたAg複合ワイヤを大気中または酸素雰囲気中で、温度：900～950℃で熱処理して超電導線材を製造していた。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、上記伸線加工して得られたAg複合ワイヤを大気中または酸素雰囲気中において温度：900～950℃の熱処理を施すと、上記Ag複合ワイヤ内に充填されている超電導セラミックス粉末は焼結収縮し、超電導線材の外被のAgチューブと上記焼結収縮した超電導セラミックスの間に間隙が生じ、上記Agチューブから超電導セラミックスへの電気の流れが安定せず、さらに上記超電

導セラミックス粉末が焼結収縮するときに亀裂が発生することがあり、Agチューブ内の超電導セラミックスに流れる臨界電流密度も低く、しかも不安定となる等の問題点が生じていた。

〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明者等は、かかる問題点を解決すべく研究を行なった結果、

超電導線材のAgチューブと超電導セラミックス粉末との間にAg粉末を介在せしめると、

(1) 上記熱処理中に超電導セラミックス粉末が焼結収縮しても、超電導セラミックス粉末の外周に存在するAg粉末も同時に焼結収縮し、上記Ag粉末の焼結収縮量を上記超電導セラミックス粉末の焼結収縮量よりも大となるようにしておけば、上記超電導セラミックス粉末は、外周に存在するAg粉末の収縮により圧縮力を受けながら焼結収縮することになり、焼結された超電導セラミックスの亀裂発生が防止される。

(2) 上記Ag粉末の焼結収縮によりAgチューブとAg粉末との間に間隙が発生しても、Ag

チューブとAg粉末とは共に同一金属で構成されているために接合性は良好であり、Agチューブの少くとも1箇所においてAg粉末焼結体とAgチューブとは冶金的に接合されており、電気的接合もきわめて良好である。

(3) 上記超電導セラミックス粉末とAg粉末の境界は、上記2種類の粉末どうしが結合接触しているためにアンカー効果働き、電気的接触がきわめて良好である。

等の知見を得たのである。

この発明は、かかる知見にもとづいてなされたものであって、

Agチューブ、Ag粉末、および超電導セラミックス粉末を用意し、

予め上記超電導セラミックス粉末を成形して有形体とし、

上記有形体を上記Agチューブの中央に装入するとともに、上記有形体とAgチューブの間に上記Ag粉末を充填してAg複合チューブを作成し、

上記Ag複合チューブを伸線加工してAg複合

ワイヤとし、ついで上記Ag複合ワイヤを熱処理する工程からなる高臨界電流密度を有する超電導線材の製造法に特徴を有するものである。

上記Agチューブの中心部に超電導セラミックス粉末を粉末状のまま充填することは難しいので、上記超電導セラミックス粉末を成形して有形体とし、この有形体をAgチューブの中心部に装入し、上記Agチューブと有形体との間隙にAg粉末を充填してAg複合チューブを作成するのが好ましい。

上記有形体とは、超電導セラミックス粉末を静水圧プレス成形して得られた圧粉体、または超電導セラミックス粉末にバインダーを添加したのち押出成形し、ついで乾燥して得られた乾燥体等が考えられるが、これに限定されるものではなく、また上記有形体の形状は、比較的長尺で断面が円形の円柱状のものが好ましいが、上記断面形状は円形に限らず四角形、五角形、六角形等の多角形、その他任意の形状を有するものであってもよい。

上記Ag粉末は平均粒径：1～200 μ mの範囲の

粉末を使用し、また上記有形体を作成する超電導セラミックス粉末の平均粒径は2~10 μ mの範囲内にあるものを使用するとよい結果が得られる。

(実施例)

つぎに、この発明を実施例にもとづいて具体的に説明する。

原料粉末として、いずれも平均粒径：6 μ mの Y_2O_3 粉末、 $BaCO_3$ 粉末、およびCuO粉末を用意し、これら原料粉末を、 Y_2O_3 ：15.13%、 $BaCO_3$ ：52.89%、CuO：31.98%（以上重量%）の割合で配合し、混合し、この混合粉末を、大気中、温度：900℃、10時間保持の条件で焼成し、平均粒径：2.8 μ mに粉砕して $YBa_2Cu_3O_7$ の組成を有するペロブスカイト構造の超電導セラミックス粉末を製造し、これを直径：4.5mm×長さ：100mmの円柱状圧粉体にプレス成形した。

一方、内径：6.5mm×肉厚：0.3mm×長さ：120mmのAgチューブおよび平均粒径：110 μ mのAg粉末を用意し、上記円柱状圧粉体をAgチュー

ブを作成した。

上記この発明の製造法による超電導線材を5本作成し、それらの臨界電流密度を測定し、それらの結果を第1表に示した。

一方、従来例として、この実施例で用いた平均粒径：2.8 μ mの $YBa_2Cu_3O_7$ の組成を有するペロブスカイト構造を有する超電導セラミックス粉末を、この実施例で用いたAgチューブに充填してAg複合チューブを作成し、このAg複合チューブの両端をプレス加工により封じたのち伸線加工し、外径：2mmのAg複合ワイヤとし、ついで上記Ag複合ワイヤをこの実施例と同じ条件（酸素雰囲気中、温度：920℃、24時間保持）で熱処理して従来法による超電導線材を5本作成し、これらの臨界電流密度を測定し、その結果を第1表に示した。

種別	超電導特性（臨界電流密度：A/cd）				
実施例	4,100	4,050	4,000	3,900	4,300
従来例	80	110	20	430	190

第 1 表

ブの中央に配置し、上記円柱状圧粉体とAgチューブの間に上記Ag粉末を充填した。

第1図は、上記Agチューブに上記円柱状圧粉体およびAg粉末を充填したAg複合チューブの断面斜視概略図である。第1図において、1はAgチューブ、2はAg粉末、3は円柱状圧粉体である。

上記Agチューブ1にAg粉末2および円柱状圧粉体3を充填するには、第1図に示されるようにAgチューブ1を立て、上記Agチューブ1の中央に上記円柱状圧粉体3を立てて突入し、ついで上記Agチューブ1と円柱状圧粉体3の間にAg粉末を充填し、第1図に示されるAg複合チューブ4を作成した。

上記Ag複合チューブ4の両端をプレス加工により封じたのち、上記Ag複合チューブ4を伸線加工し、外径：2mmのAg複合ワイヤとした。

上記Ag複合ワイヤを、酸素雰囲気中、温度：920℃、24時間保持の条件で熱処理し、この発明の製造法による高臨界電流密度を有する超電導線

上記第1表の結果から、従来法により作成された従来例の超電導線材の臨界電流密度（A/cd）は低く、しかもバラツキがあり、安定した超電導特性を示さないのに対し、この発明の製造法により得られた実施例の超電導線材の臨界電流密度（A/cd）は、ほぼ一定の安定した高臨界電流密度を示すことがわかる。

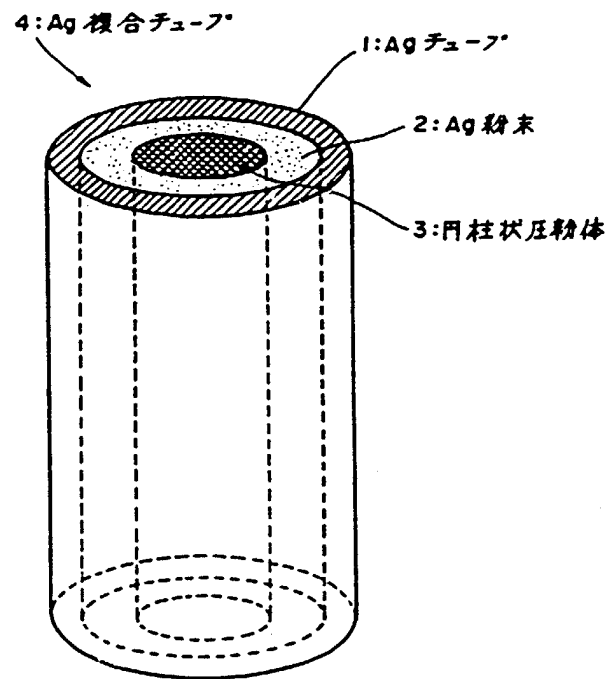
（発明の効果）

この発明は、Ag粉末を超電導セラミックス粉末とAgチューブの間に介在させるという簡単な方法により超電導特性の安定した高臨界電流密度を有する超電導線材を製造することができ、産業上すぐれた効果をもたらすものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、Ag複合チューブの断面斜視概略図である。

- 1：Agチューブ 2：Ag粉末
3：円柱状圧粉体
4：Ag複合チューブ



第1図